

(第6号様式)

学位論文審査の結果の要旨

氏名	沖 光脩
審査委員	主 査 高瀬 雅祥 副 査 宇野 英満 副 査 奥島 鉄雄 副 査 御崎 洋二

論文名

環拡張ピロール縮環アザコロネンの創出

Development of Novel Ring-Expanded Pyrrole-fused Azacoronenes

審査結果の要旨

沖光脩氏は、本学位論文において、ピロール縮環アザコロネン類に対する周辺置換基の及ぼす影響と環拡張に伴う新規 π 拡張アザコロネン類の創出に関する研究を行った。

近年、グラフェンの部分構造である多環芳香族炭化水素 (PAH) にヘテロ原子を導入することによる機能性分子の探索が盛んになっている。ヘキサピロロヘキサアザコロネン (HPHAC) はベンゼンを中心として6つのピロールが縮環した含窒素化合物であり、ヘキサベンゾコロネン (HBC) の周辺ベンゼンをピロールで置換した構造とみなせる。しかし、HBCとは異なり、HPHACは可逆な酸化還元特性を示すこと、ジカチオン状態において周辺ピロールの環状共役に基づくヒュッケル芳香族性を示すことなど、特異な性質が明らかにされてきた。また、酸化状態を制御することで、近赤外領域に渡る吸収波長を制御可能になることから、機能性色素や有機半導体材料などへの応用が期待される。しかし、HPHACに関する研究は依然限られており、特に単離・同定されているHPHACは全て、ピロールの β 位に嵩高い置換基を有する化合物しか存在しない。すなわち、HPHACの分子間相互作用や自己集積化、機能創出に重要と思われる π 拡張に関する研究は行われていなかった。

本研究の目的は、立体障害の小さな置換基を持つHPHAC及び新規 π 拡張アザコロネン類の創出とその基礎物性評価である。

本研究の成果は、以下の4点に纏められる。

(1) エチル基を有するHPHACの合成

立体障害の小さな置換基として、2か所の β 位にエチル基を持つピロールを用いてHPHACの合成を行った。既報の化合物と比べて溶解性は低下したが、結晶構造解析に成功し、すべてエチル基を導入するとCH- π 相互作用によるヘリングボーン型の結晶構造をとることを明らかにした。酸化種の単離を試み、HPHAC類での初めてのラジカルカチオンの単結晶X線構造解析にも成功した。また、HPHACの合成において酸化剤の等量を適切に調整することで、結合が1か所形成していない部分開環体を得られることを明らかにした。

(2) 環拡張アザコロネン類の合成

中心骨格をベンゼンからナフタレンに拡大した環拡張アザコロネンの合成を行った。オクタフルオロナフタレンと3,4-ジエチルピロールを用い、芳香族求核置換(S_NAr)反応と酸化的渡環反応によってナフタレンを中心部に持つアザコロネンの合成に成功した。X線構造解析の結果、7員環が2か所形成した、ねじれた π 電子系であることを明らかにした。このねじれた化合物においてもジカチオン種が安定で、環状共役による芳香族性を確認した。また、アントラセンを中心部に持つ類縁体も合成し、より大きくねじれた構造をX線構造解析によって確かめた。さらにそのジカチオン種は、大きくねじれた構造のため、明確な芳香族性を発現せず、ジラジカルジカチオンになることが各種スペクトルと量子化学計算の結果から推定した。

(3) 反芳香族性を示す π 拡張HPHACの合成

HPHAC部分開環体に対してVilsmeier試剤を作用させ、*meso*位炭素の導入が可能であることを明らかにした。この化合物は安定なカチオン種として単離され、合成例が非常に少ない反芳香族化合物であることをNMR測定、NICS及びACID計算から確かめた。さらに二電子酸化して得られるトリカチオン種の単離にも成功し、環状共役に基づく芳香族性を明らかにした。

(4) 選択的芳香族求核置換反応を利用したシクロファン合成

上述の研究過程で得た S_NAr 反応に関する知見を基に、立体が固定されたジピロールとヘキサフルオロベンゼンを用いて、低収率(2%)ではあるが、シクロファン状化合物が生成することを確認した。合成したシクロファンを原料とし、未反応のフッ素部位にピロールを導入することで、HPHACからなる環状化合物が合成できると期待される。

このように沖光脩氏は「新規 π 拡張アザコロネンの創出」を目指して研究を行い、ピロール縮環アザコロネンにおいて初めての環拡張体や反芳香族性を示す類縁体の合成に成功した。得られた新規化合物は、X線構造解析などによってその構造が明らかにされ、光学、酸化還元、芳香族性などの基礎物性評価と共に、十分な考察が行われている。一連の研究成果は、沖光脩氏が筆頭著者として取り纏め、査読付きの国際学術雑誌に3編公表している。また、本学位論文は研究倫理ほか、専門分野が定める要請に基づき、適切な形式・構成で記載されていることを確認した。

本学位論文の公聴会は令和2年2月14日に開催し、約40分の口頭発表と20分の質疑応答を行った。引き続き、学位論文審査委員会を開き、本論文の内容を厳正に審議した結果、審査委員が全員一致で、博士(理学)の学位を授与するに値すると判定した。